

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年 1 0 月    9 日  
Date of Application:

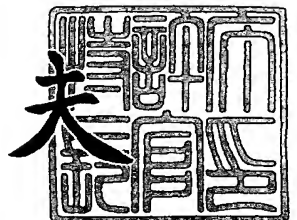
出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 3 5 0 3 5 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 3 - 3 5 0 3 5 6 ]

出      願      人            富 士 電 機 画 像 デ バ イ ス 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 03P00858  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 G03G 9/08  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長野県松本市筑摩四丁目 1 8 番 1 号 富士電機画像デバイス株式会社内  
    【氏名】 澤田 学  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長野県松本市筑摩四丁目 1 8 番 1 号 富士電機画像デバイス株式会社内  
    【氏名】 山口 啓  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長野県松本市筑摩四丁目 1 8 番 1 号 富士電機画像デバイス株式会社内  
    【氏名】 西牧 慎一郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 長野県松本市筑摩四丁目 1 8 番 1 号 富士電機画像デバイス株式会社内  
    【氏名】 江森 弘  
【特許出願人】  
    【識別番号】 399045008  
    【氏名又は名称】 富士電機画像デバイス株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100096714  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 本多 一郎  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100096161  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 本多 敬子  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2002-345636  
    【出願日】 平成14年11月28日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 026516  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9908305

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

結着樹脂、ワックス、着色剤、荷電調整剤を主成分材料とし熱処理による球形化処理が施されてなるコアトナーと、外添剤として少なくともシリカ微粒子とを含む電子写真用正荷電トナーにおいて、前記荷電調整剤が第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂とニグロシン系染料とを含有することを特徴とする電子写真用正荷電トナー。

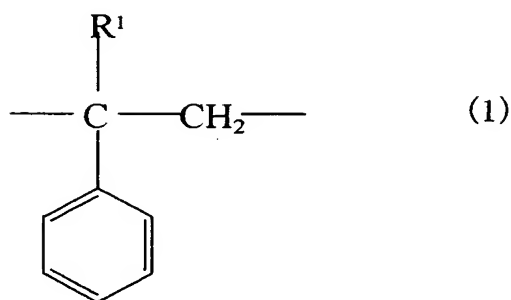
## 【請求項 2】

結着樹脂 100 重量部に対して、荷電調整剤が、2 乃至 10 重量部の第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂と、0.5 乃至 5 重量部のニグロシン系染料とを含有することを特徴とする請求項 1 記載の電子写真用正荷電トナー。

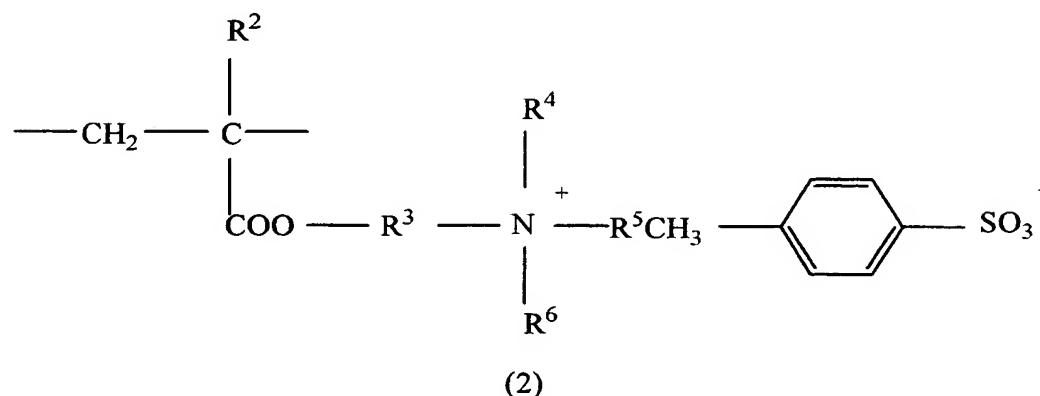
## 【請求項 3】

第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂が、下記式(1)で示される繰り返し単位と、下記式(2)で示される繰り返し単位とを含有するスチレンアクリル系共重合樹脂を主成分とすることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の電子写真用正荷電トナー（ただし、式中  $R^1$ 、 $R^2$  は水素原子またはメチル基、 $R^3$  はアルキレン基、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$  はそれぞれアルキル基を示し、下記式(1)で示される繰り返し単位は 65～97 重量%で、下記式(2)で示される繰り返し単位は 35～3 重量%からなり、かつ、重量平均分子量が 2000～10000 の範囲内にあるものとする）。

## 【化 1】



## 【化 2】



## 【請求項 4】

結着樹脂がスチレンアクリル共重合樹脂を主成分とすることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の電子写真用正荷電トナー。

## 【請求項 5】

着色剤として、pH が 8.0 以上を示すカーボンブラックが結着樹脂 100 重量部に対して、3 乃至 6 重量部含有することを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の電子写真用正荷電トナー。

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の電子写真用正荷電トナーを製造するに当たり、結着樹脂、ワックス、着色剤、荷電調整剤を主成分材料として混合攪拌後、熱熔融混練

して得られる混練物を粉碎、分級してコアトナーとし、このコアトナーを熱風処理により球形化した後、外添剤として少なくともシリカ微粒子を混合することを特徴とする電子写真用正荷電トナーの製造方法。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】電子写真用正荷電トナーおよびその製造方法

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は電子写真方式の画像形成装置等に用いられる静電潜像現像用トナーに関し、特に、電子写真用正荷電トナーおよびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

電子写真方式による静電複写機、プリンタ等に用いられる静電潜像を現像するためのトナーは、現像工程において、前工程の帯電、露光工程を経て形成された感光体表面上の静電潜像に搬送されて付着することにより可視像化される。このトナー像は次の転写工程で感光体表面から転写媒体（用紙等）に転写された後、定着工程で定着され、印字画像として転写媒体（用紙等）に印刷された状態で排紙される。通常、前記現像工程はトナーとキャリアを組み合わせる二成分現像方式とトナーを単独で用いる一成分現像方式とに大別される。

## 【0003】

前記現像方式に用いられる各トナーは、一般的に天然樹脂を含む熱可塑性樹脂からなる結着樹脂に着色剤であるカーボンブラック、顔料等を熱溶融混練により分散させた後、微粒子状に乾式粉碎して使用される。例えば、スチレンアクリル系共重合体を主成分とする結着樹脂に前記着色剤をニーダー、エクストルーダー及びバンバリーミキサー等の攪拌器で混練分散させた後、5～20  $\mu\text{m}$  程度に微粉碎した粒子をトナーとする。また、前記混練分散時にさらにマグネタイト等の磁性粉を含有させたものは磁性トナーとして用いられる。

## 【0004】

前記現像方式に用いられるトナーにはいずれも、静電潜像が形成される前の感光体表面の正または負の帯電極性に対応して、正負いずれかの極性の荷電を付与させ、保持させる必要がある。そのための荷電付与能はトナーの構成成分である結着樹脂及び着色剤等の材料固有の摩擦荷電性を利用することも可能であるが、一般的には前記材料等固有の摩擦荷電性により得られる荷電量は良好な画像形成のためには小さすぎることが多いので、前記摩擦荷電だけにより現像された画像は地汚れの発生が見られたり、不鮮明になり易い。そこで実際には、良好な画像形成に必要な摩擦荷電性をトナーに付与するために、特別に、荷電性を付与し易くする染料、顔料系及び特別調整された有機化合物系等の荷電調整剤といわれる物質を添加することが一般的である。このような荷電調整剤にはそれぞれ正と負の極性の荷電付与能に対応する材料があって、それぞれ種々知られている。

## 【0005】

そのうち、正荷電調整剤としては、各種のアジン化合物、ニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、フタロシアニン系顔料等の色素と、第4級アンモニウム塩化合物や、第4級アンモニウム塩基またはアミン基を含有する樹脂等がよく知られた材料であり、従来からよく用いられている。これらの荷電調整剤は通常、単体で使われることが多い。中でも前記ニグロシン系染料の正荷電調整剤は従来から単独で使用されることが多いが、化学構造が複雑で、物質として化学的安定性が乏しいため、熱溶融混練時の熱的要因及び摩擦による機械的衝撃要因等により、化学分解または変質を起こし易く、帯電安定性が阻害されて荷電能が低下し、本来の荷電付与能を発揮できなくなるという問題がある。

## 【0006】

また、前記第4級アンモニウム塩化合物や第4級アンモニウム塩基またはアミン基等の正荷電性官能基を含有する高分子化合物（樹脂）を荷電調整剤とする場合は、前記染料系の場合のような熱溶融混練時における問題の発生は無いが、摩擦荷電付与能が前者に比べてかなり低いため、単独で良好な画像形成に必要な荷電量とするためには荷電調整剤の添加量を多くする必要がある。ところが、特に前記樹脂系の荷電調整剤では添加量を多くし過ぎると耐オフセット性に障害を与える等の問題があるため、その添加量の調整が極めて

難しい。これらの荷電調整剤については、下記特許文献に詳細が記載されている。

【0007】

また、通常、結着樹脂として多用されるスチレンアクリル共重合体またはポリエステル樹脂は、現像工程において樹脂自体の摩擦荷電極性は通常、負荷電を示すので、添加された正荷電調整剤の作用により全体として正荷電化されたトナーに調整している関係から、トナーの持つ正荷電付与能は負電荷付与能に比べて必ずしも充分かつ安定とは言えない。たとえば、連続印字使用時に、次第にトナーからの荷電調整剤の離脱等により、帯電劣化を発生し易く、その結果、印字濃度低下、地汚れ等の画像欠陥または帯電劣化に起因する感光体へのトナーフィルミング現象という問題が発生する場合がある。このように従来の荷電調整剤を添加された乾式粉碎によるトナー、特に正荷電トナーは長期的に安定した正荷電付与能の保持という観点では不充分と言わざるを得なかった。

【0008】

さらに近年、電子写真方式の複写機、プリンタ等の高画質化に対応するため、前記電子写真装置に用いられるトナーは小粒径化へ移行している。従来の前記乾式粉碎法においては、小粒径化に伴う流動性の低下、帯電性の不均一化と、これらに伴う画質劣化、転写効率の低下等の問題がある。これらの問題の解決のために、結着樹脂の懸濁または乳化重合等による湿式造粒法が開発され、小粒径化したトナーでも流動性が低下しないものが得られ、既に実用化もされている。

【特許文献1】特開昭62-210472号公報

【特許文献2】特開昭63-60458号公報

【特許文献3】特開平3-80259号公報

【特許文献4】特開平5-119509号公報

【特許文献5】特開平11-241353号公報

【特許文献6】特開平11-242360号公報

【特許文献7】特開平2000-214633号公報

【特許文献8】特開平2001-92188号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、これらの湿式造粒法では造粒時に添加される界面活性剤、重合開始剤等の不純物が造粒後のトナー粒子中に残存し易く、帯電性、絶縁性等に悪影響を及ぼすことが多い。さらに前記湿式重合造粒法では使用できる結着樹脂に限られるため、樹脂の選択性が狭い。さらにその分子量分布の自由度にも制限がある等の問題点を抱えている。

【0010】

一方、従来の乾式粉碎法において、混練粉碎分級後のトナーを熱風気流中に導入し、粒子表面を溶融させて球状化させることにより、前記流動性低下等の問題点を解決しようとする方法も既に知られているが、この方法の問題点はトナー表面の前記溶融による球状化に伴うトナー帯電量の低下である。すなわち、トナー粒子の表面溶融化により、表面に存在し露出している荷電調整剤が溶融樹脂で融着され被覆されることにより荷電能が低下してしまうことにある。

【0011】

本発明は、以上述べた点に鑑みてなされたものであり、混練粉碎分級後のトナーを熱風気流中での粒子表面の溶融により球状化させても、荷電調整剤が被覆されてその帯電能を低下させることなく、良好な画像形成に必要な摩擦荷電能を有し、転写効率に優れ、荷電立ち上がり性能および連続印字後の帯電安定性に優れた電子写真用正荷電トナーおよびその製造方法の提供である。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明によれば、前記目的は、結着樹脂、ワックス、着色剤、荷電調整剤を主成分材料とし熱処理による球形化処理が施されてなるコアトナーと、外添剤として少なくともシリ

カ微粒子とを含む電子写真用正荷電トナーにおいて、前記荷電調整剤が第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂とニグロシン系染料とを含有する電子写真用正荷電トナーとすることにより、達成される。

【0013】

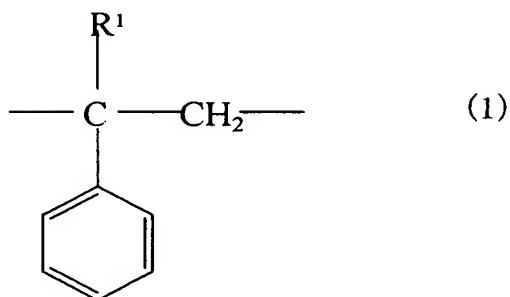
本発明によれば、結着樹脂100重量部に対して、荷電調整剤が、2乃至10重量部の第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂と、0.5乃至5重量部のニグロシン系染料とを含有する特許請求の範囲の請求項1記載の電子写真用正荷電トナーとすることが好ましい。

【0014】

本発明によれば、第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂が、下記式(1)で示される繰り返し単位と、下記式(2)で示される繰り返し単位とを含有するスチレンアクリル系共重合体樹脂を主成分とする請求項1または2記載の電子写真用正荷電トナーとすることが望ましい(ただし、式中 $R^1$ 、 $R^2$ は水素原子またはメチル基、 $R^3$ はアルキレン基、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ はそれぞれアルキル基を示し、下記式(1)で示される繰り返し単位は65～97重量%で、下記式(2)で示される繰り返し単位は35～3重量%からなり、かつ、重量平均分子量が2000～10000の範囲内にあるものとする)。

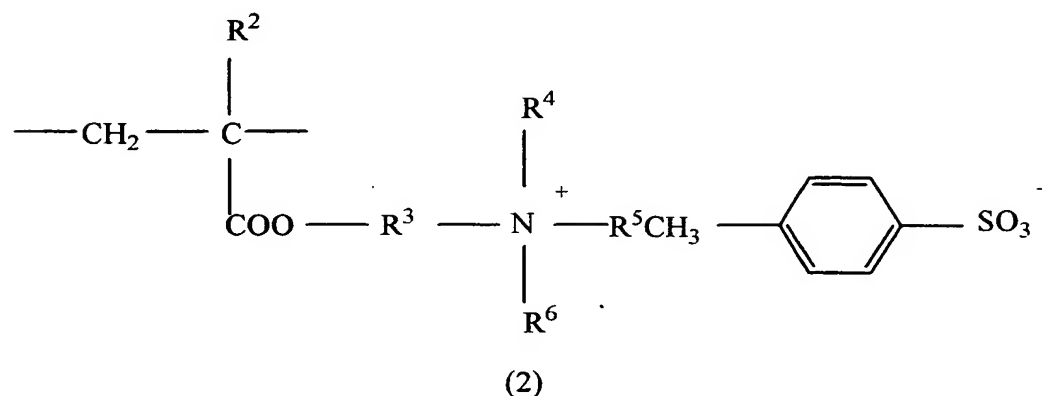
【0015】

【化1】



【0016】

【化2】



【0017】

本発明によれば、結着樹脂がスチレンアクリル共重合樹脂を主成分とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の電子写真用正荷電トナーとすることがいっそう望ましい。

【0018】

本発明によれば、着色剤として、pHが8.0以上を示すカーボンブラックが結着樹脂100重量部に対して、3乃至6重量部含有する請求項1乃至4のいずれか一項に記載の電子写真用正荷電トナーとすることがいっそう好ましい。

【0019】

本発明によれば、特許請求の範囲の請求項1乃至5のいずれか一項に記載の電子写真用正荷電トナーを製造するに当たり、結着樹脂、ワックス、着色剤、荷電調整剤を主成分

材料として混合攪拌後、熱溶融混練して得られる混練物を粉碎、分級してコアトナーとし、このコアトナーを熱風処理により球形化した後、外添剤として少なくともシリカ微粒子を混合する電子写真用正荷電トナーの製造方法とすることにより、前記目的が達成される。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、結着樹脂、ワックス、着色剤、荷電調整剤を主成分材料とし、熱処理により球形化処理を施されてなるコアトナーと、外添剤として少なくともシリカ微粒子を含む電子写真用正荷電トナーにおいて、前記荷電調整剤が第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂とニグロシン系染料とを含有する電子写真用正荷電トナーとしたので、混練粉碎分級後のトナーを熱風気流中での粒子表面の溶融により球状化させても、荷電調整剤が被覆されてその帯電能を低下させることなく、良好な画像形成に必要な摩擦荷電能を有し、転写効率に優れ、荷電立ち上がり性能および連続印字後の帯電安定性に優れた電子写真用正荷電トナーおよびその製造方法を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下、本発明の電子写真用正荷電トナーに関し、図を用いて詳細に説明する。本発明はその要旨を超えない限り、以下、説明する実施例に限定されるものではない。図1は本発明にかかる電子写真用正荷電トナーを球状化するための処理装置の概略断面図である。図2は本発明の電子写真用正荷電トナーにかかる球状化処理前の段階のSEM写真図（800倍）である。図3は本発明にかかる球状化処理後の電子写真用正荷電トナーのSEM写真図（800倍）である。

【0022】

本発明の電子写真用正荷電トナーは、結着樹脂、ワックス、着色剤、荷電調整剤を主成分材料とし、これらの材料を混合攪拌後、熱溶融混練して得られる混練物を粉碎し、分級して得られるコアトナーを球状化処理し、その後トナーの流動性をさらに向上させるためにシリカ微粒子等の外添剤を混合する処理をして得られる。以下、前記結着樹脂、ワックス、着色剤、荷電調整剤の各材料について順次説明する。

【0023】

（結着樹脂）

本発明に用いられる結着樹脂としては、従来から結着樹脂として良く知られている定着性のよい一般的な熱可塑性樹脂を主成分とする樹脂が利用可能である。例えば、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、スチレンアクリル共重合樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂等を単独、混合または2種以上の共重合樹脂等を主成分とする樹脂が挙げられる。特に、スチレンアクリル共重合樹脂は、後述の本発明にかかる荷電調整剤がスチレンアクリル系の共重合樹脂をベースとしている場合に、相溶性に優れ、トナーの繰り返し使用時に荷電調整剤が離脱することの防止に効果があるので、好ましい。たとえば、スチレンアクリル共重合樹脂の場合、トナーの良好な定着性と耐オフセット性の両方を満足させるには、2000～900000の範囲に重量分子量分布を示し、数千の低分子量と数十万の高分子量領域で、それぞれピーク分布を有する樹脂が好ましい。

【0024】

（ワックス）

本発明の電子写真用正荷電トナーには、耐オフセット性を高める目的のワックス類を含有する。そのようなワックス類としては、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、蜜蝋、カルナバワックス等の公知のワックス類が利用できる。ワックスの添加量は、結着樹脂100重量部に対して1～7重量部の範囲が好ましい。1重量部未満では耐オフセット性が悪くなり、7重量部より多いと、トナー粒子同士が凝集し易くなる。

【0025】

（着色剤）

本発明の電子写真用正荷電トナーに含まれる着色剤には、カーボンブラック、ランンプ



ラック、鉄黒、その他の公知の染料、顔料等が単独または混合して用いることができる。着色剤としてカーボンブラックを使用する時は結着樹脂 100 重量部に対して 3～6 重量部の範囲が好ましい。

#### 【0026】

本発明にかかるトナーに供されるカーボンブラックの pH 値を 8.0 以上のアルカリ性にする、と、摩擦荷電極性は正極性を示すことが判明した。カーボンブラックの pH はその泥状物で測定する。主にカーボンブラックの表面酸素含有基の数または混在する灰分（金属酸化物その他残さ）の量によって影響される。一般的にチャネルブラックは酸性で、ファースブラックは中性からアルカリ性を示すことが知られている

#### 【0027】

（荷電調整剤）

本発明の電子写真用正荷電トナーに含まれる荷電調整剤は第 4 級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂とニグロシン系染料とを併用する。前者の樹脂は特開昭 63-60458 号公報に詳細が記載されている正荷電調整剤を用いることができる。前記公報に記載されるように、この樹脂（共重合体）の重量平均分子量  $M_w$  は 2000～10000 である。重量平均分子量  $M_w$  が 2000 より小さいと、高温高湿環境下での帯電量の低下が大きく、定着時にオフセットが発生し易くなる。10000 より大きいと、結着樹脂との相溶性が悪くなって、均一な分散が得られ難くなる。本発明では特に 3000～8000 の重量平均分子量  $M_w$  が好ましい。また、この樹脂の粘度は結着樹脂との混練性、定着性に影響するので、130℃において、50～10000 ポアズが好ましく、特に 100～5000 ポアズが望ましい。この樹脂のトナー中での含有比率は結着樹脂 100 重量部に対して、2～10 重量部が好ましい。2 重量部より少ないと、良好な画像形成に必要な帯電量が得られ難く、トナー飛散がひどくなる欠点がある。10 重量部より多いと、耐環境性の低下、相溶性の低下、オフセット発生等の問題が起き易くなる。そのような第 4 級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂としては、藤倉化成社のアクリベース FCA-201-PS という商品名の荷電調整機能を有する樹脂が好ましい。

#### 【0028】

後者のニグロシン系染料は黒系の染料であり、従来から、荷電調整剤としてよく知られているものであり、複数のアジン化合物の混合物からなるとされている。この染料のトナー中での含有比率は結着樹脂 100 重量部に対して、0.5～5 重量部が好ましい。0.5 重量部より少ないと、良好な画像形成に必要な帯電量が得られ難く、5 重量部より多いとトナーから離脱し易くなり、帯電量が安定しなくなる。以上の結着樹脂、ワックス、着色剤、荷電調整剤の主成分材料以外に必要なに応じてトナー粒子の硬度を高くする目的で少量の結晶性磁性材料を加えてもよい。

#### 【0029】

本発明にかかる荷電調整剤としては、その他に脂肪酸変性ニグロシン染料、含金属ニグロシン染料、含金属脂肪酸変性ニグロシン染料、サリチル酸のクロム錯体、第 4 級アンモニウム化合物等を用いることができる。

#### 【0030】

（外添剤）

本発明における外添剤としては、テトラフルオロエチレン微粒子、ステアリン酸亜鉛、酸化チタンのような滑剤、酸化セリウム、炭化珪素等の研磨剤、疎水性シリカの流動性付与剤、カーボンブラック、酸化錫等の導電性付与剤等を必要に応じて適宜コートナーに添加してよい。本発明のトナーについては、前述のように前記コートナーの流動性不足を改善するために球状化处理が行われるが、良好な画像形成のためには、さらに流動性を高める必要がある、少なくとも疎水性シリカが流動性向上のための外添剤として混合される。

#### 【実施例 1】

##### 【0031】

（実施例 1）

以下、本発明の電子写真用正荷電トナーおよびその製造方法について具体的に説明すると共に、本発明にかかる実施例と本発明に属さない比較例とをそれぞれ評価することにより、本発明にかかるトナーが優れていることを説明する。以下の説明において、部とあるはすべて重量部を表す。

#### 【0032】

(結着樹脂): スチレン／n-ブチルアクリレート共重合樹脂  
(三井化学社製 CPR250) 100部  
(ワックス): 低分子量ポリプロピレン (三井化学社製ハイワックス NP-055) 5部  
(着色剤): カーボンブラック (キャボット社製リーガル 330R) 6部  
(荷電調整剤): ニグロシン染料 (オリエント化学社製ボントロン N-01) 2部  
第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂  
(藤倉化成社製 アクリベース FCA-201-PS) 3部  
(ハイワックス、リーガル、ボントロン、アクリベースは各々登録商標)

#### 【0033】

以上の組成からなる混合材料をヘンシェルミキサーで充分混合攪拌した後、2軸エクストルuderで熱熔融混練し、得られた混練物を室温まで冷却後、粗砕、粉碎して分級することにより、平均体積粒度が  $10\mu\text{m}$  で、 $5\sim 20\mu\text{m}$  の粒度分布を有し、黒色で球形化未処理のコアトナーを得た。この球形化未処理のコアトナーのSEM写真図を図2に示す。図2に示される未処理トナーはそのままでは、流動性のきわめて悪いことが分かった。その原因は図2に見られるように各粒子の角張った形状にあると思われた。

#### 【0034】

前記球形化未処理のコアトナー球形化処理方法について、以下説明する。図1の本発明にかかる電子写真用正荷電トナーの球形化処理装置の概略断面図に示すように送風機1から送られた空気102が熱風発生器2に導入され、 $400^{\circ}\text{C}$ 、熱風量  $0.2\sim 0.3\text{m}^3/\text{分}$  の熱風103にされて導入管2-1を経て熱風噴射ノズル4より第一サイクロン7へ放射される。一方、未処理コアトナー粒子10は粉体定量供給器3から所定量の高圧空気101により搬送され、トナー放射装置5に送り込まれると、高圧空気の圧力により、放射ノズル6から第一サイクロン7中に噴射される。噴射されたコアトナー粒子10は前記温度に調整された熱風103と瞬時に接触して均一に加熱処理されて球形化される。加熱処理により球形化されたトナー粒子10は、直ちに冷却空気104により冷却され、冷却水循環ジャケット7-1を装備した第一サイクロン7の内壁に付着することなく、かつ、粒子同士の凝集の無い状態で導入管を経て、冷却水循環ジャケット8-1付き第2サイクロン8に送り込まれると、球形化処理トナーはさらに冷却されてトナー収容器9に補集される。冷却空気105は第二サイクロン8の上部開口から図示しないバグフィルタへ抜ける。この球形化処理装置により補集された球形化処理トナーのSEM写真図を図3に示す。図3に示される熱処理済の球形化トナーは、見たとおり各粒子に角の無い球状の形状をしており、トナーの流動性が改善されていることがわかった。しかし、流動性が改善されてはいるが、まだ、良好な画像形成に必要なレベルの流動性とは言えなかった。

#### 【0035】

本発明にかかるトナーにおける球形化処理によれば、荷電調整剤として、第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂とニグロシン系染料とを併用するようにしたので、従来の球形化処理されたトナーのように、荷電調整剤が球形化に伴う熱処理により表面が溶融した結着樹脂に取り込まれて被覆されることにより、荷電付与能を低下させることがなくなる。すなわち、本発明のトナーでは、荷電調整剤の一方が樹脂であり、この荷電調整剤としての樹脂が、球形化処理前にはトナーの核である結着樹脂の表面に付着して覆っているため、球形化処理の際の熱処理によっても、荷電調整剤としての樹脂が先に融けて結着樹脂と融着する程度で、やはり荷電調整剤としての樹脂はトナーの最表面にあり、結着樹脂に被覆されず、荷電付与能は有効に働く。逆に荷電調整剤としての樹脂が結着樹脂にしっかりと固着されることによる荷電付与能の長期安定化も得られる。

## 【0036】

ただし、本発明にかかる荷電調整剤としての樹脂が保持する荷電付与能はニグロシン染料等と比べると、かなり低いので、この樹脂を単独で多量に添加することによる新たな問題点の発生を考慮すると、荷電付与能レベルの高いニグロシンと併用することによる効果は大きいことがわかり、本発明がなされた。

## 【0037】

前記球状化处理により得られた球状化トナー100部に対して、このトナーの流動性をさらに高めるための外添剤として、疎水性シリカ（日本エアロジル社製NA50Y）0.5部を20リッター容量のヘンシェルミキサーにて1800回転/分で3分間混合して、外添処理をした。この処理により得られた本発明にかかるトナーの静嵩密度は0.45であり、きわめて高い流動性が得られた（表1）。

## 【0038】

次にこの本発明トナー5部と、平均粒径が約 $60\mu\text{m}$ であって、シリコン系樹脂によりコーティングされたフェライトキャリア100部とを混合攪拌して2成分系現像剤を作成した。この2成分現像剤について、その荷電量を東芝ケミカル社製ブローオフ帯電量測定装置CF-100により測定した。その結果、荷電量は $55\mu\text{C/g}$ であった。また、その荷電量に達するまでの立ち上がり時間は3秒であった（表1）。次いで、この現像剤を使用して正帯電有機感光体を搭載したプリンタを用いて、 $35^{\circ}\text{C}$ — $85\%\text{RH}$ の高温高湿環境下で5万枚の連続印字評価を実施した。なお、本評価試験に使用した補給トナーには上記現像剤に使用した本発明にかかる同一のトナーを用いた。

## 【0039】

（実施例2～4）

実施例2、3、4の荷電調整剤であるニグロシン染料および第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂の含有量を結着樹脂100部に対して、それぞれ0.6部と2部、3部と5部、5部と10部のように特許請求の範囲の請求項2記載の範囲内のより好ましい含有比率の組み合わせに変更した以外は、実施例1と同一にした。

## 【0040】

（実施例5）

荷電調整剤として第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂の含有比率を請求項2に記載する範囲外にしたこと以外は、実施例1と同一にした。

## 【0041】

（実施例6）

荷電調整剤としてニグロシン染料の含有比率を請求項2に記載する範囲外にしたこと以外は、実施例1と同一にした。

## 【0042】

（比較例1）

球状化处理をしないこと以外は実施例1と同一にした。

## 【0043】

（比較例2）

球状化处理をしないこと以外は実施例3と同一にした。

## 【0044】

（比較例3）

荷電調整剤として第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂を使わないこと以外は、実施例1と同一にした。

## 【0045】

（比較例4）

荷電調整剤としてニグロシン染料を使わないこと以外は、実施例1と同一にした。

## 【0046】

【表 1】

	ニクロン (部)	荷電 調整剤 樹脂 (部)	球状化 処理	静嵩 密度	荷電量 ( $\mu\text{C}/\text{g}$ )		荷電立ち 上がり時間 (秒)	
					初期	50K 枚	初期	50K 枚
実施例 1	2	3	有	0.45	55	53	3	3
実施例 2	0.6	2	有	0.44	51	50	4	5
実施例 3	3	5	有	0.45	53	51	3	4
実施例 4	5	10	有	0.42	48	47	4	3
実施例 5	2	12	有	0.42	50	48	5	4
実施例 6	0.3	5	有	0.44	45	43	6	5
比較例 1	2	3	無	0.32	41	35	25	36
比較例 2	3	5	無	0.30	43	31	29	39
比較例 3	2	0	有	0.41	35	23	18	26
比較例 4	0	3	有	0.44	32	21	19	30

【0047】

【表 2】

	ニクロン (部)	荷電 調整剤 樹脂 (部)	ベタ画像濃度		地汚れ濃度		転 写 効 率	評 価 結 果
			初期	50K 枚	初期	50K 枚		
実施例 1	2	3	1.38	1.39	0.06	0.07	98	○
実施例 2	0.6	2	1.42	1.40	0.06	0.07	95	○
実施例 3	3	5	1.40	1.39	0.06	0.07	97	○
実施例 4	5	10	1.39	1.40	0.06	0.07	96	○
実施例 5	2	12	1.15	1.38	0.08	0.10	93	△
実施例 6	0.3	5	0.93	1.30	0.10	0.11	95	△
比較例 1	2	3	1.25	1.10	0.18	0.25	75	×
比較例 2	3	5	1.28	1.09	0.15	0.27	71	×
比較例 3	2	0	1.10	0.98	0.11	0.23	81	×
比較例 4	0	3	1.10	0.95	0.10	0.24	83	×

【0048】

印字評価結果を表 1、表 2 に示す。これらの表から、前述のような厳しい環境条件下での評価においても、実施例 1 の欄を見ると、初期と 5 万枚後でのトナー物性である荷電量およびその立ち上がり時間変化、画像品質であるベタ部の画像濃度および非画像部の地汚れ濃度変化も少なく、転写効率も常に 95% 以上を維持し、安定した印字品質を得ることができることが分かる。荷電調整剤の含有比率の組み合わせを前述のように変えた実施例 2～4 は流動性を表す静嵩密度は実施例 1 と同程度に良い。また、他の評価結果についても、初期と 5 万枚後でのトナー物性である荷電量およびその立ち上がり時間変化、画像品質であるベタ部の画像濃度および非画像部の地汚れ濃度変化も少なく、転写効率も常に 95% 以上を維持し、安定した印字品質を得ることが示されている。実施例 5 と 6 は実施例 1～4 の評価結果よりは良くないが、比較例 1～4 に比べるとより改善されていることが分かる。

【0049】

一方、比較例 1～4 の評価結果は、表 1、2 から、初期の荷電量が小さく、荷電立ち上がり時間がかなり遅く、ベタ画像濃度が低く、地汚れ濃度が高い結果であることが見られ、かつ初期と 5 万枚後でのトナー物性である荷電量およびその立ち上がり時間変化、画像品質であるベタ部の画像濃度および非画像部の地汚れ濃度変化が大きく、さらに転写効率も低く、安定した印字品質を得られないことが示されている。

#### 【0050】

以下の実施例では、本発明にかかる電子写真用正荷電トナーについて、着色剤として pH 値 8.0 以上を示すカーボンブラックを結着樹脂 100 重量部に対して 3 乃至 6 重量部含有させることが好ましい特許請求の範囲に記載の請求項 5、8、10、11 にかかる発明について説明する。以下の説明において、部とあるのはすべて重量部を表す。

#### 【0051】

(実施例 7)

(結着樹脂)

スチレン／n-ブチルアクリレート共重合樹脂

(三菱レイヨン社製ダイアナル FB-1157)

100 部

(ワックス)

低分子量ポリプロピレン (三井化学社製ハイワックス NP-055)

5 部

(着色剤)

カーボンブラック (キャボット社製リーガル 330R: pH-8.5)

4 部

(荷電調整剤)

ニグロシン染料 (オリエント化学社製ボントロン N-01)

1 部

第 4 級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂

(藤倉化成社製アクリベース FCA-201-PS)

4 部

#### 【0052】

以上の組成からなる混合材料をヘンシェルミキサーで充分混合攪拌した後、2 軸エクストルuderで熱熔融混練し、得られた混練物を室温まで冷却後、粗砕、粉碎及び分級することにより、平均体積粒度が  $10\mu\text{m}$  で、 $5\sim 20\mu\text{m}$  の粒度分布を有する黒色のコアトナーを得た。前記により得られたコアトナー 100 部に対して、流動性を付与するための外添剤として、疎水性シリカ (日本アエロジル社製 NA50Y) 0.5 部を 20 リッター容量のヘンシェルミキサーにて 2000 回転/分で 3 分間混合して、外添処理し、本発明トナーとした。次にこの本発明トナー 5 部と、平均粒子径が約  $60\mu\text{m}$  であって、シリコン系樹脂によりコーティングされたフェライトキャリア 100 部とを混合攪拌して 2 成分系現像剤を作成した。

#### 【0053】

この現像剤について、その荷電量を東芝ケミカル社製ブローオフ帯電量測定装置 CF-100 により測定した。その結果、荷電量が  $45.5\mu\text{C/g}$  (表 3) であった。また、その荷電量に達するまでの立ち上がり時間は 4 秒 (表 3) であった。次いで、前記外添処理により得られた本発明トナーを使用して正帯電有機感光体を搭載した非磁性一成分現像方式のプリンタを用いて  $35^\circ\text{C}-85\%\text{RH}$  の高温/高湿環境下で一万枚の連続印字評価を実施した。尚、本評価試験に使用した補給トナーには本発明にかかる同一のトナーを用いた。

#### 【0054】

(実施例 8～10)

実施例 8、9、10 の着色剤であるカーボンブラック含有量を結着樹脂 100 部に対して、3 部、5 部、6 部のように特許請求の範囲の請求項 5 記載の発明の範囲内であって、実施例 7 と異なる含有率の組合せに変更した以外は実施例 7 と同一にした。

#### 【0055】

(実施例 11～13)

実施例 11、12、13 の着色剤であるカーボンブラックを、いずれも pH 値が 8.0 以上を示すコロンビアケミカル社製ラーベン 420 (pH-9)、同社製ラーベン 102

0 (pH=8.3)、キャボット社製ブラックパールズ 880 (pH=8) とした以外は、実施例 7 と同一にした。

# 【0056】

(比較例 5～7)

比較例 5、6、7 の着色剤であるカーボンブラックを、本発明の範囲外の pH 値を示すコロンビアケミカル社製ラーベン 8000 (pH=2.4)、キャボット社製ブラックパールズ L (pH=2.5)、同社製リーガル 400 (pH=4) とした以外は実施例 7 と同一にした。

# 【0057】

(比較例 8～10)

比較例 8、9、10 の着色剤であるカーボンブラック含有量を結着樹脂 100 部に対し、2 部、7 部、9 部のように特許請求の範囲の請求項 5 記載の発明の範囲外にした以外は、実施例 7 と同一にした。

# 【0058】

## 【表 3】

	カーボンブラック	pH	含有量 (部)	荷電量 ( $\mu\text{C/g}$ )		荷電立上り 時間(sec)		ベタ画像濃度		地汚れ濃度		総合判定
				初期	10k	初期	10k	初期	10k	初期	10k	
実施例 7	リーガル 330R	8.5	4	45.5	45.9	4	5	1.44	1.39	0.06	0.07	○
実施例 8	リーガル 330R	8.5	3	42.4	39.1	5	7	1.37	1.37	0.06	0.07	○
実施例 9	リーガル 330R	8.5	5	44.9	44.2	4	5	1.41	1.40	0.06	0.07	○
実施例 10	リーガル 330R	8.5	6	43.8	43.9	4	5	1.42	1.39	0.07	0.08	○
実施例 11	ラーベン 420	9.0	4	46.4	45.8	5	6	1.38	1.36	0.06	0.07	○
実施例 12	ラーベン 1020	8.3	4	38.2	36.7	6	7	1.41	1.38	0.06	0.07	○
実施例 13	ブラックパールズ 880	8.0	4	43.6	41.3	5	6	1.39	1.37	0.06	0.07	○
比較例 5	ラーベン 8000	2.4	4	11.2	5.2	28	35	1.10	0.98	0.11	0.23	×
比較例 6	ブラックパールズ L	2.5	4	10.5	6.3	20	28	1.10	0.95	0.10	0.24	×
比較例 7	リーガル 400	4.0	4	13.1	7.1	25	23	1.15	1.05	0.09	0.20	×
比較例 8	リーガル 330R	8.5	2	22.1	20.3	11	19	0.76	0.68	0.07	0.22	×
比較例 9	リーガル 330R	8.5	7	29.8	24.3	13	18	1.25	1.18	0.10	0.83	×
比較例 10	リーガル 330R	8.5	9	10.8	4.8	20	24	0.93	0.85	0.10	0.34	×

# 【0059】

印字評価を表 3 に示す。この表から、前述のような厳しい環境条件下での評価においても、実施例 7 の欄を見ると、初期と 10k (k は 000 を表す) 枚後でのトナー物性である荷電量およびその立ち上がり時間変化、画像品質であるベタ部の画像濃度および非画像部の地汚れ濃度変化も少なく、安定した印字品質を得ることがわかる。カーボンブラックの含有比率の組合せを前述のように変えた実施例 8～10 および pH の異なるカーボンブラックの組合せを前述のように変えた実施例 11～13 も実施例 7 と同程度に良い。また、他の評価結果についても、初期と 10k 枚後でのトナー物性である荷電量およびその立

ち上がり時間変化、画像品質であるベタ部の画像濃度および非画像部の地汚れ濃度変化も少なく、安定した印字品質を得ることがわかる。

【0060】

一方、比較例 5～10 の評価結果は、表 3 から、初期荷電量が小さく、荷電立ち上がり時間がかかなり遅く、ベタ画像濃度が低く、地汚れ濃度もかなり高い結果であることが見られ、且つ初期と 10 k 枚後でのトナー物性である荷電量およびその立ち上がり時間変化、画像品質であるベタ部の画像濃度および非画像部の地汚れ濃度変化が大きく、安定した印字品質を得られないことが示されている。以上の実施例 7～13 と比較例 5～10 との比較説明から本発明にかかる電子写真用正荷電トナーでは着色剤の pH 値を 8.0 以上にするるとよいことが分かる。

【図面の簡単な説明】

【0061】

【図 1】 本発明にかかる電子写真用正荷電トナーの球状化处理装置の概略断面図

【図 2】 球状化处理前の電子写真用正荷電トナーの SEM 写真図

【図 3】 本発明にかかる球状化处理後の電子写真用正荷電トナーの SEM 写真図

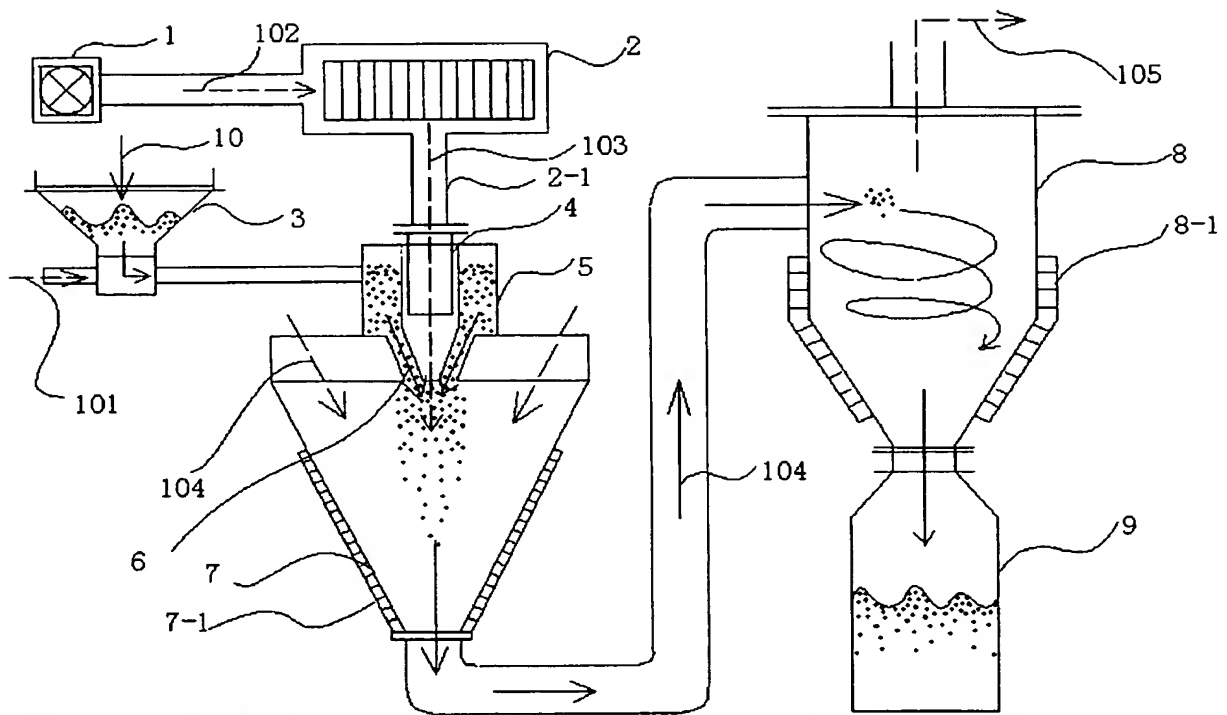
【符号の説明】

【0062】

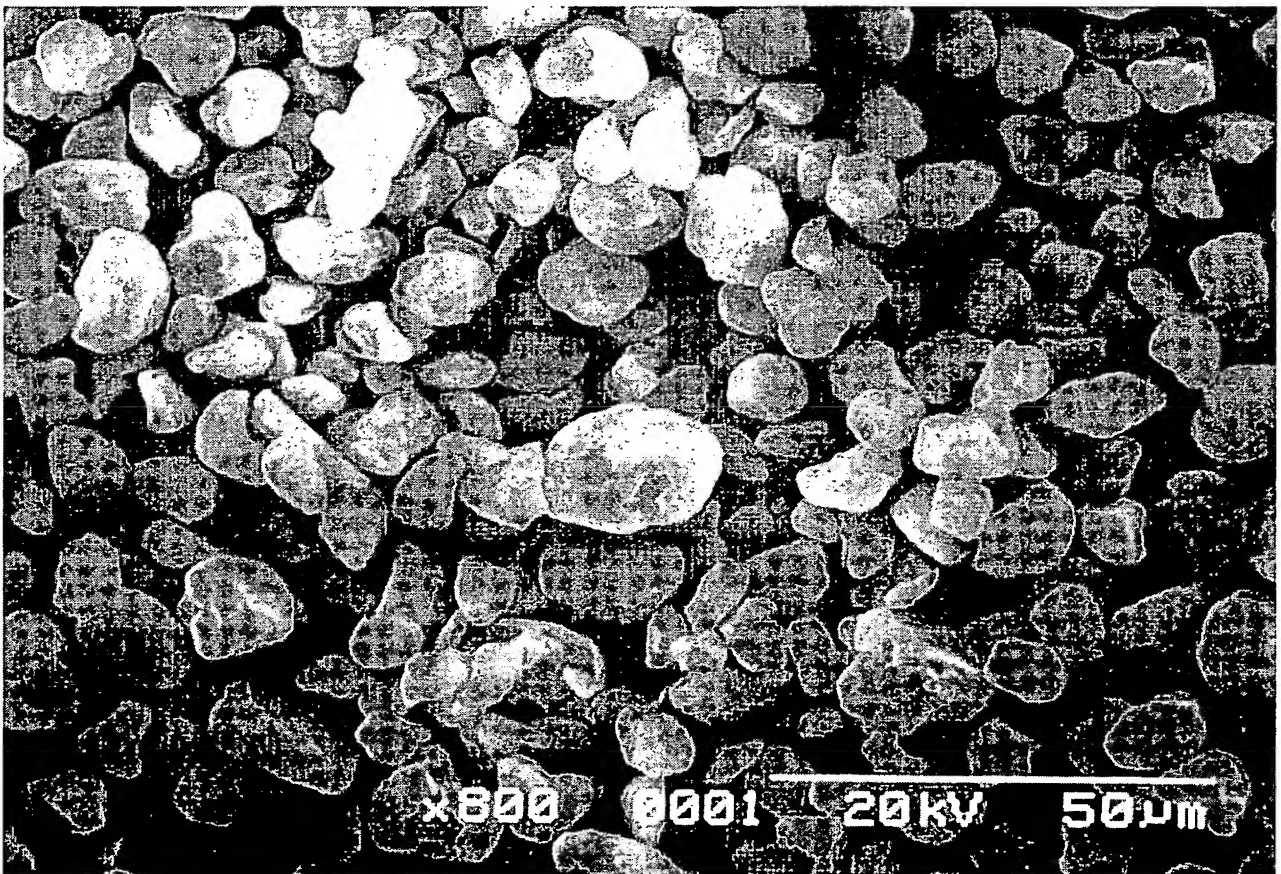
- 1 送風機
- 2 熱風発生器
- 3 粉体定量供給器
- 4 噴射ノズル
- 5 トナー放射装置
- 6 放射ノズル
- 7 第一サイクロン
- 8 第二サイクロン
- 9 トナー収容器
- 101 空気
- 102 空気
- 103 高温高圧空気
- 104 空気
- 105 空気

【書類名】 図面

【図1】

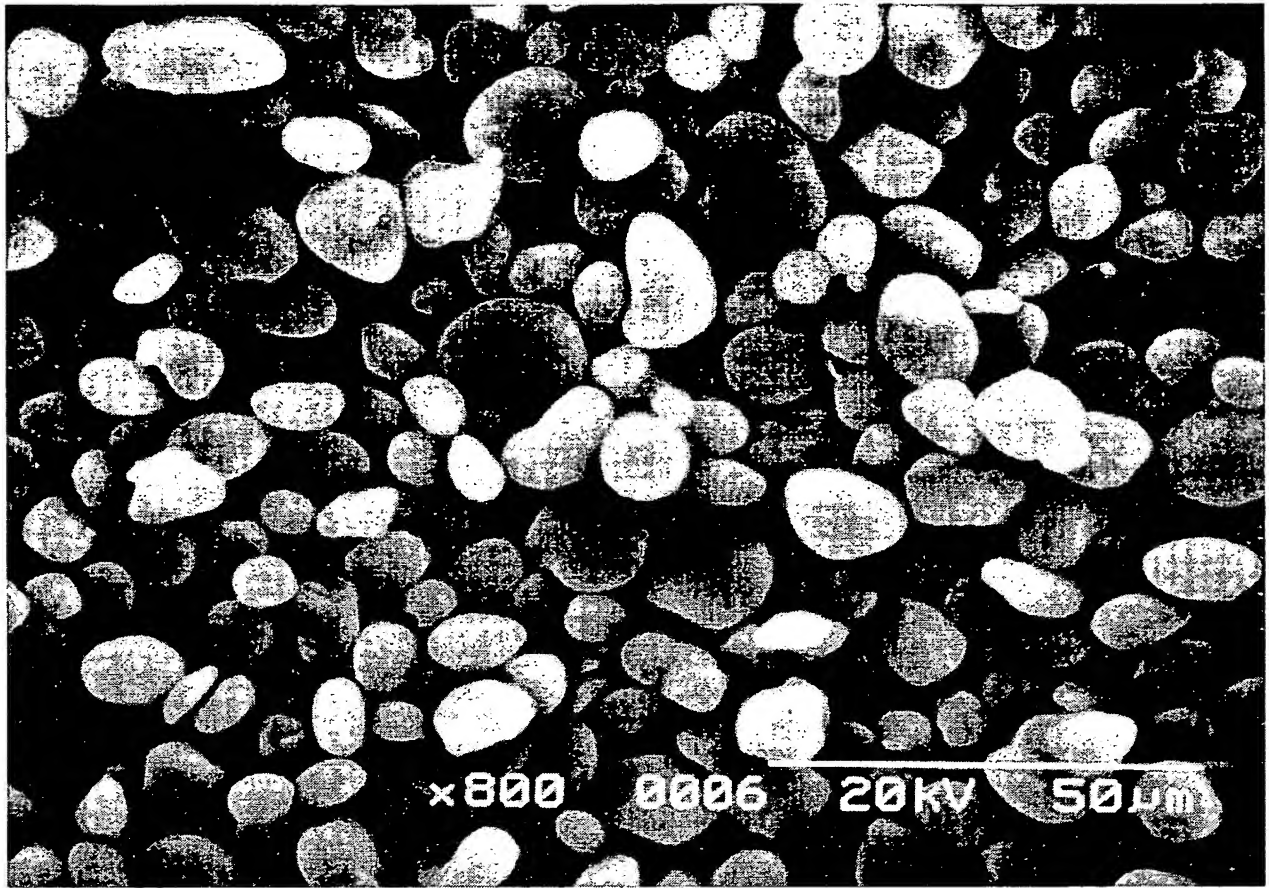


【図2】





【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 混練粉碎分級後のトナーを熱風気流中での粒子表面の溶融により球状化させても、荷電調整剤が被覆されてその帯電能を低下させることなく、良好な画像形成に必要な摩擦荷電能を有し、転写効率に優れ、荷電立ち上がり性能および連続印字後の帯電安定性に優れた電子写真用正荷電トナーおよびその製造方法の提供。

【解決手段】 結着樹脂、ワックス、着色剤、荷電調整剤を主成分材料とし熱処理による球形化処理が施されてなるコアトナーと、外添剤として少なくともシリカ微粒子とを含む電子写真用正荷電トナーにおいて、前記荷電調整剤が第4級アンモニウム塩基を官能基として有する樹脂とニグロシン系染料とを含有する電子写真用正荷電トナーとする。

【選択図】 図1.

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 3 5 0 3 5 6
受付番号	5 0 3 0 1 6 8 2 9 8 5
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0 0 9 1
作成日	平成 1 5 年 1 0 月 1 5 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 15 年 10 月 9 日

特願 2 0 0 3 - 3 5 0 3 5 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 9 0 4 5 0 0 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 9 年 7 月 1 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

長野県松本市筑摩四丁目 1 8 番 1 号

氏 名

富士電機画像デバイス株式会社